

70742

Int. Cl. C25D 11/03, 11/08, 11/10

MEMORIA DESCRIPTIVA.

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "UN ELECTRODO PARA PROCESOS
"ELECTROQUIMICOS".

Int. Cl. Bolk

A nombre de : SIGRI ELEKTROGRAPHIT GMBH.

Residente en : MEITINGEN bei AUGSBURG (Alemania),
Werner von Siemens-Str. 18.

Nacionalidad : ALEMANA.

CONFORME
19 MAYO 1976
BDA

(P. 3.553, A-R).
(PA 74/1, 74/5, 74/7).

El invento se refiere a un electrodo para procesos electroquímicos, con una base consistente en un material pasivizable, y una capa de cubierta a base de materias activizantes que recubre la base al menos en parte, y a un

5.- procedimiento para la producción del electrodo.

En la técnica han hallado entrada numerosos procesos electroquímicos, por ejemplo, para la obtención de cloro y álcalis a partir de soluciones de sales en células de mercurio o de diafragma, para la obtención de cloratos, hipocloruros y similares, para la desalinización por ejemplo,

10.- de agua de mar, y para la protección catódica contra corrosiones. Es conocido emplear para tales procesos electroquímicos cátodos y ánodos de grafito o grafito impregnado, siendo descompuestos los ánodos de grafito por reacciones

15.- electroquímicas, de modo que para mantener una separación constante entre los electrodos, los ánodos tienen que ser reajustados de tiempo en tiempo, y finalmente han de ser sustituidos. Finalmente han sido dados a conocer ánodos de

20.- metales pasivizados, tales como, por ejemplo, titanio, circonio, niobio, tántalo, wolframio, aluminio, hierro, níquel, plomo, y bismuto, que en las condiciones de la electrólisis son estables, es decir, que no varían sus dimensiones. La

25.- capa de pasivación, preferentemente oxidica, que se forma sobre la superficie de uno de estos ánodos metálicos, confiere al ánodo una resistencia excelente frente a ataques

corrosivos, si bien debido a su gran resistencia eléctrica, origina un aumento considerable de la caída de tensión. Para evitar este inconveniente es conocido dotar los ánodos metálicos con capas de cubierta que contienen materias activizantes, tales como, por ejemplo, metales de platino, compuestos de metales de platino por sí solos, o junto con óxidos de metales no nobles, tales como manganeso, plomo, titanio o tántalo. Aparte de esto ha sido propuesto un recubrimiento con numerosos otros compuestos, por ejemplo, carburos, boruros, sulfuros, fosfuros y óxidos mixtos.

Criterios importantes respecto a la utilidad de una capa de cubierta son su resistencia en el electrolito de cada caso, su resistencia a la erosión y, en especial, la adherencia sobre la base del electrodo, cuya calidad deficiente es una causa frecuente del fallo de electrodos. Han sido dados a conocer numerosos procedimientos para mejorar la adherencia, que sustancialmente viene determinada por el tipo de procedimiento de recubrimiento, la composición material de la capa de cubierta, y la condición de la superficie que ha de ser recubierta. Es conocido asimismo disponer entre la base y la capa de cubierta una capa intermedia adicional en calidad de "intermediaria" de la adherencia. Ahora bien, un desprendimiento parcial de la capa de cubierta no puede excluirse con los emparejamientos conocidos de base-capas de cubierta.

Para la utilidad de electrodos es importante, aparte de esto, la unión entre la base del electrodo y las varillas transmisoras de la corriente, consistentes, por ejemplo, en titanio, y que a su vez están unidas eléctricamente con un rectificador a través de barras de toma de corriente. La

bondad de la unión mecánica y eléctrica viene determinada, no en último lugar, por la soldabilidad de los materiales empleados para la base de los electrodos y para las varillas transmisoras de la corriente.

- 60.- Para la puesta en práctica de reacciones electroquímicas suele ser por lo general ventajoso, que, a efectos de evitar un empeoramiento del rendimiento, los productos de la reacción sean retirados de manera rápida y lo más completa posible de las superficies de los electrodos, y cuidar
- 65.- al mismo tiempo de que tenga lugar una alimentación constante e intensa de electrólito fresco. En la electrólisis acuosa de halogenuros alcalinos por el procedimiento del mercurio, por ejemplo, se aumenta en medida indeseable la caída de tensión de la celda como consecuencia de las burbujas de gas y películas de gas adheridas a la superficie del ánodo.
- 70.- Para evitar este efecto han sido propuestas numerosas formas de ánodos que fomentan el desprendimiento y el transporte de las burbujas de gas, con bases de ánodo consistentes en grafito o metales macizos como, por ejemplo, titanio, formas
- 75.- que debido al gasto relativamente grande de mecanización para electrodos de un metal sinterizado o de un compuesto metálico, son menos apropiadas.

- La misión del invento estriba en mejorar de tal modo la adherencia de la capa de cubierta sobre la base del electrodo, que se eviten totalmente disminuciones de la actividad electroquímica del electrodo como consecuencia del desprendimiento parcial de la capa de cubierta. Otra misión del invento es la de mejorar la unión mecánica y eléctrica entre la base del electrodo y las varillas de titanio tr
- 80.-
- 85.- misoras de la corriente, que están unidas con un rec'

90.- dor. El invento se propone finalmente reducir sustancialmente la polarización de burbujas de gas mediante una forma de electrodo que pueda construirse facilmente. Otra misión del invento es crear un procedimiento para producir con medios sencillos una base de electrodo.

95.- De acuerdo con el invento se resuelve el problema con un electrodo del tipo citado al principio, cuya base consiste en un óxido de titanio TiO_x , siendo $x = 0,25$ hasta $1,50$. De acuerdo con una forma de realización preferente del invento es $x = 0,42$ hasta $0,60$. Según otra forma preferente de realización, la proporción de poros de la base es de 20 a 50% en volumen, y el diámetro medio de poro es de $0,5$ a 5 mm. La superficie de la base del electrodo opuesta a la capa de cubierta está provista, conforme al invento, 100.- de una capa de titanio metálico sinterizado, para mejorar la soldabilidad.

105.- Para disminuir la polarización de las burbujas de gas, el invento propone un electrodo de superficie rectangular de fondo, en la que están practicadas una serie de ranuras que se extienden entre dos lados opuestos del electrodo, y de una profundidas que va uniformemente en aumento desde un lado hasta el lado opuesto. Conforme a formas de realización preferentes del invento, la superficie de cabeza del electrodo está inclinada asimismo hacia la superficie del fondo, 110.- y están redondeados los cantos formados por la superficie del fondo y las superficies verticales de las ranuras. De acuerdo con otra forma de realización, en el lado del electrodo de profundidas máxima de las ranuras está montado un diafragma que se extiende hasta un poco por debajo del nivel 115.- del electrólito. Al menos una superficie limitadora de la

base del electrodo está provista ventajosamente de elementos de refuerzo en forma de nervios.

- Para obtener la base de un electrodo conforme al invento, se mezclan polvos de metal de titanio y de óxido de titanio en una relación de 7 : 1 hasta 1 : 3, eventualmente después de agregar un aglomerante, tal como, por ejemplo, una solución acuosa de alcohol polivinílico; la mezcla se prensa en forma de placas, varillas y demás formas apropiadas como electrodos, sinterizándose las piezas prensadas seguidamente en una atmósfera inerte, en un intervalo de temperatura de aproximadamente 1200 a 1400°C.

- Debido al tratamiento térmico único o doble de la mezcla comprimida de polvos de Ti y de TiO_2 , se forman sustancialmente fases de TiO uniformes, correspondientes a la composición estequiométrica de cada caso, cuyas redes están alteradas considerablemente. Así, por ejemplo, en la gama de $x = 0,6$ hasta 1,25 se dispone de un compuesto del tipo NaCl, cuyos puestos de red están ocupados de manera incompleta, mientras que en la gama de $x < 0,42$, la red del titanio α está ensanchada por oxígeno incluido, y en las gamas $x = 0,42 - 0,60$ y respectivamente $x = 1,25 - 1,50$, la base del electrodo consiste en mezclas de las fases alteradas de α -Ti y de TiO, o respectivamente de las fases de TiO y Ti_2O_3 .

- De acuerdo con otra forma de realización ventajosa del invento, la porosidad de la base asciende hasta 50 %. Para obtener una base porosa, las piezas prensadas previamente y sinterizadas, de la composición TiO_x con $x = 0,26$ a 1,50, se trituran, y las fracciones obtenidas a través de tamices con tamaños de grano de entre 1 y 12 mm, se prensan para

- fórmulas, que a continuación se caldean a aproximadamente 1200 a 1400°C, por ejemplo, en una atmósfera de argón. El diámetro medio de los poros asciende convenientemente a unos 0,5 a 5 mm. La gran superficie de tal base ha-
- 150.- ce posible cargarla con corrientes grandes, sin que se deteriore la capa de cubierta. Otras ventajas estriban en los numerosos poros estaticamente uniformes que atraviesan la base y que actúan a manera de canales extractores de gases, y el peso relativamente pequeño de una base porosa.
- 155.- Para la alimentación de corriente se hallan fijadas a la base una o varias varillas de titanio que, a su vez, están unidas a través de barras de toma de corriente, por ejemplo, a un rectificador. Para establecer la unión entre las varillas alimentadoras de corriente y la base, son me-
- 160.- nos apropiados para bases de electrodos consistentes en TiO_x con $x = 0,25 - 1,50$ los procedimientos usuales, tales como la soldadura fuerte y, en especial, la soldadura autógena, puesto que incluso en un manejo cuidadoso son inevitables grietas en la capa de soldadura fuerte o el cordón
- 165.- de soldadura, y también en la base, con lo que a base de estos defectos sube a valores indeseablemente altos la caída de tensión al ser hechos funcionar los electrodos. La aptitud de la base del electrodo para ser soldada con soldadura fuerte o por soldadura autógena se mejora aplicando
- 170.- sobre una superficie de la pieza moldeada una capa de polvos de titanio mezclados con un aglomerante, tal como celulosa esterificada, mediante emplastecimiento o también mediante prensado, a continuación de lo cual se une fijamente con la base de TiO_x por medio de sinterización a una tem-
- 175.- peratura de aproximadamente 1200°C en una atmósfera de

argón. De acuerdo con otro procedimiento, la capa de titanio se aplica sobre la base mediante metalización con llama o con soplete de plasma.

Los electrodos pueden producirse asimismo prensando esponja de titanio en forma de elementos a manera de placas, que se recubren con una mezcla de polvos de titanio y de rutilo, o bien con polvos de TiO_x , sinterizándose seguidamente a una temperatura de aproximadamente 1100-1400°C.

De acuerdo con un procedimiento preferente para la producción de electrodos, una capa de polvos TiO_x , dispuesta en una matriz, se recubre con una capa de polvos de titanio, después de lo cual se comprimen las dos capas con presiones de 300 - 3000 kp/cm^2 , se moldean y se sinterizan.

La base sinterizada se prevé seguidamente con una capa de cubierta que contiene al menos un metal del grupo platino, paladio, iridio, rutenio, osmio, rodio, oro o plata, o compuestos de estos metales, tales como óxidos, nitruros o sulfuros. Procedimientos apropiados para la aplicación de la capa de cubierta son, por ejemplo, la precipitación desde soluciones, la aplicación a pincel de una suspensión, la precipitación galvánica, la metalización con soplete de plasma, la metalización con llama, o la precipitación pirolítica desde la fase gaseosa. La capa de cubierta ahornada a aproximadamente 300 hasta 600°C, debe recubrir al menos 5% de la superficie de la base, y tener un espesor de aproximadamente 0,5 a 10 μm .

La capa de cubierta de los electrodos conforme al invento está anclada fijamente en la red cristalina alterada de la sustancia base, de modo que incluso después de templedo varias veces y de ser enfriado a continuación bruscamente

el electrodo, no pueden comprobarse un desprendimiento de la capa, ni tampoco disminuciones de la actividad electroquímica. La abrasión de las capas de cubierta en condiciones erosivas, tal como vienen dadas, por ejemplo, en celdas
210.- de electrólisis con electrólitos de corriente rápida, es extremadamente baja. La superficie porosa y cavernosa de la base es además bastante mayor que la superficie de un electrodo metálico macizo de las dimensiones correspondientes, de modo que por unidad de superficie se puede aplicar una cantidad mayor de materias de activación, y el electrodo puede
215.- ser cargado con una mayor intensidad de corriente sin deterioro de las materias de activación. Otra ventaja del electrodo conforme al invento estriba en que los canales de extracción de gases, los nervios de refuerzo y similares, se
220.- pueden practicar al confeccionarse la base, de modo que se suprime todo acabado adicional.

Los electrodos conforme al invento consisten con preferencia en tres capas, conteniendo la primera capa, vuelta hacia el electrólito, metales nobles o compuestos de metales
225.- nobles, una segunda capa de un óxido de titanio TiO_x con $x = 0,25 - 1,50$, y una tercera capa de titanio. Las capas están unidas entre sí en forma que no pueden ser soltadas por vía mecánica, garantizando la capa central sustancialmente el anclaje fijo de la primera capa con la base del
230.- electrodo, y la tercera capa la soldabilidad de la base con las varillas alimentadoras de corriente, consistentes en titanio. El electrodo combina así las ventajas de una base de titanio metálico en cuanto a soldabilidad, con las ventajas de una base de TiO_x con respecto a la adherencia fija
235.- de la capa de cubierta. El grueso de las capas de TiO_x y de

- Ti que forman la base, y la relación entre los gruesos de las dos capas, vienen determinados exclusivamente por su eficacia funcional, debiendo entenderse como tal la estabilidad mecánica y la soldabilidad de la base, así como la adherencia de la capa de cubierta. Preferentemente asciende la relación entre los gruesos a aproximadamente 10 : 1 hasta 1 : 10. La porosidad y la distribución de tamaños de los poros son variables y, mediante variación del tamaño de grano de los polvos empleados, así como de las condiciones de prensado y de sinterización, pueden adaptarse a las condiciones de servicio de cada caso, por ejemplo, para conformar canales extractores de gases apropiados.

- La forma preferente del electrodo provoca el escape de las burbujas de gas que se acumulan en la ranura en el lado de la profundidad máxima de éstas, con lo que a base del flujo del gas, así como de la diferencia de presión hidrostática en la celda, se produce un flujo circulatorio que conduce una solución acuosa fresca, pobre en burbujas de gas, desde la superficie del electrodo hasta su lado inferior, y que al mismo tiempo arrastra consigo las burbujas de gas formadas en el lado inferior del electrodo. El menor tiempo de permanencia de las burbujas de gas origina una reducción del perjudicial recubrimiento de la superficie del electrodo con gases y, con ello, una disminución de la caída de tensión por polarización de las burbujas de gas. La inclinación de las ranuras que en dependencia de la intensidad de corriente de cada caso proporciona un efecto máximo de circulación, así como el volumen más favorable de las ranuras, pueden determinarse mediante simples ensayos. El volumen de las ranuras es directamente proporcional a la in-

tensidad de corriente empleada, o bien a la cantidad de gas formada por unidad de tiempo, mientras que la inclinación de las ranuras para ánodos empleados en celdas horizontales de mercurio asciende a aproximadamente 1 hasta 15°. Angulos de inclinación todavía mayores, no aportan ventajas adicionales, ya que al crecer la sección transversal de salida de las ranuras, desciende la velocidad del flujo y, con ello, la circulación del electrólito. La disposición de un diafragma que se extiende hasta casi el nivel del electrólito, 270.- fijado en el lado del electrodo con la profundidad máxima de las ranuras, y por el que se forme un canal de forma de ranura entre el diafragma y la pared de la celda, o bien entre los diafragmas de dos electrodos contiguos, proporciona un empuje hidrostático adicional, que refuerza la circulación. 275.- 280.- ción.

La fabricación de formas de electrodos ranuradas a partir de metales macizos, tal como, por ejemplo, titanio, requiere un gasto grande de mecanización y ocasiona pérdidas considerables de material. Chapas metálicas, tales como, por ejemplo, chapas de titanio, tampoco son apropiadas para esta forma ventajosa de electrodo, debido a su falta de estabilidad mecánica. Finalmente la longitud de las ranuras de electrodos de un material de dimensiones no estables, tal como, por ejemplo, grafito, se acorta como consecuencia de la erosión o abrasión en el transcurso del proceso de electrólisis, con lo que el efecto de circulación se hace cada vez menor con el tiempo de servicio. 285.- 290.-

Los electrodos de acuerdo con el invento son apropiados para electrólisis de cualquier clase, por ejemplo, para 295.- la electrólisis acuosa de álcali clorado, la electrólisis

del ácido clorhídrico y la del agua; son apropiados para la puesta en práctica de procesos orgánicos de oxidación y reducción, como ánodos para la protección catódica contra la corrosión, para pilas de combustible y para pilas galvánicas.

El invento será explicado con más detalle a base de los ejemplos siguientes y de las figuras 1 a 4, mostrando:

La figura 1, la resistencia eléctrica de óxidos de titanio TiO_x .

La figura 2, una forma de realización con superficie de cabeza y de fondo paralelas.

La figura 3, una forma de realización con superficie de cabeza inclinada.

La figura 4, el curso del flujo de la solución acuosa y de las burbujas de gas.

Ejemplo 1

Polvo de titanio con un tamaño de grano $< 0,06 \mu m$, y polvo de rutilo $< 0,01 \mu m$, fueron mezclados previamente en una mezcladora de paletas muy revolucionada, se agregaron 5 partes en peso de una solución acuosa al 2 % de alcohol polivinílico, y después se siguió mezclando durante otros 10 minutos. La relación entre polvo Ti y polvo de TiO_2 ascendió a 7 : 1 hasta 1 : 3. Las mezclas se prensaron después en una prensa matrizadora con una presión de 2 Mp/cm^2 , formándose cuerpos cilíndricos de 100 mm de diámetro y 50 mm de altura, que por lo pronto fueron secados a una temperatura de $105^\circ C$, para seguidamente caldearlos en argón a $1250^\circ C$ y sinterizarlos.

En la figura 1 se ha registrado la resistencia eléctrica específica de los cilindros en función del contenido

- de oxígeno. A partir del titanio prácticamente exento de oxígeno, la resistencia asciende de manera monótona, y en $x = 0,25$ pasa por un máximo, y en $x = 0,50$, por un mínimo. En la zona I nos encontramos con un cristal mixto de adición de α -Ti con oxígeno comprendido en oquedades octaédricas, y en la zona III es estable el compuesto TiO , cuyos puestos de red están ocupados incompletamente. La resistencia aumenta en esta zona y pasa por un máximo intermedio y respectivamente un mínimo intermedio en $x = 0,9$ y respectivamente $1,0$. En la zona II, que se extiende entre $x = 0,42$ y $x = 0,60$, se presentan sucesivamente las fases alteradas α -Ti y TiO . En las zonas IV y V, en las que la resistencia sigue subiendo, existen finalmente mezclas de TiO y Ti_2O_3 y respectivamente Ti_2O_3 .
- 330.-
- 335.-
- 340.- Mediante metalización con llama, los cilindros fueron dotados entonces con una capa de platino de un espesor medio de aproximadamente $5 \mu m$, cuya adherencia se probó enfriando bruscamente los cilindros, calentados a $2002^\circ C$, en agua de aproximadamente $102^\circ C$. Cilindros de titanio exento de oxígeno, recubiertos para comparación, presentaron desprendimientos locales de la capa de cubierta ya después de enfriados bruscamente tres o cinco veces; en cilindros con la composición TiO_x $-0,25 < x < 0,42$ y $0,60 < x < 1,50$ - se pudieron observar primeros defectos menores al cabo de diez enfriamientos bruscos, mientras que la capa de cubierta de cuerpos de la composición $x = 0,42$ a $0,60$ permaneció exenta de defectos incluso después de veinte enfriamientos bruscos. Otras ventajas de elementos con un contenido de oxígeno de $0,42$ a $0,60$ es la relativamente pequeña resistencia eléctrica específica, mientras que por el contrario
- 345.-
- 350.-
- 355.-

elementos con $x > 1,50$ son menos apropiados para electrodos, aunque no sea más que por la gran resistencia.

Ejemplo 2

- 360.- 61,4 partes en peso de polvo de titanio, tamaño de grano $< 0,06 \mu\text{m}$, y 38,6 partes en peso de polvo de rutilo, tamaño de grano $< 0,01 \mu\text{m}$ -relación molar aproximadamente 8 : 3- a las que se agregaron 5 partes en peso de una solución acuosa al 2 % de alcohol polivinílico, fueron mezcladas durante 10 minutos en una mezcladora rápida, y a continuación se prensaron en una prensa matrizadora con una presión de aproximadamente 50 kp/cm^2 , formándose cuerpos cilíndricos de un diámetro de 50 mm. Las piezas preprensadas y secadas a una temperatura de 105°C , fueron caldeadas entonces en el transcurso de cuatro horas a 1250°C en una atmósfera de argón, a continuación de lo cual se trituraron en un quebrantador de mandíbulas, y se molieron en un molino vibratorio hasta conseguir un tamaño de grano $< 0,06$. El polvo frágil de color de fundición gris tenía una composición de $\text{TiO}_{0,56}$.
- 375.- 100 partes en peso de polvo se incorporaron entonces a 5 partes en peso de una solución al 10 % de parafina dura en tolueno, se mezclaron durante 5 minutos en una mezcladora de turbulencia y, en una prensa matrizadora, fueron prensadas con una presión de $2,5 \text{ Mp/cm}^2$ para formar placas de dimensiones $350 \times 450 \times 10 \text{ mm}$, provistas en una cara de nervios y escotaduras cilíndricas de un diámetro de 2,5 mm. A continuación se secaron las placas a 110°C y en un horno de paso fueron caldeadas a 1300°C en una atmósfera de argón. El tiempo de permanencia ascendió a tres horas. La resistencia eléctrica de las placas sinterizadas compactamente, de
- 385.-

brillo metálico, asciende a aproximadamente $1,8 \mu \text{m}^2/\text{m}$, y el volumen accesible de poros, a aproximadamente 15 %.

Las placas previstas como bases de ánodos para pilas de electrólisis de álcali clorado, fueron recubiertas por la cara del baño con una mano de soluciones alcohólicas ácidas de 10% en moles de $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$ y 10 % en moles de H_2PtCl_6 , y a efectos de ahorrar la capa de cubierta, se calentaron a 700°C en una atmósfera de argón. Después de enfriadas, se cubrieron las placas con una solución alcohólica de 25% en moles de $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$, y después se calentaron a 650°C en aire saturado de vapor de agua. La capa de cubierta firmemente adherida, de color gris oscuro hasta negro, contiene aproximadamente $1,4 \text{ mg/cm}^2$ de metales nobles.

Las placas fueron probadas como ánodos en una celda de amalgama de cloruro alcalino. La solución acuosa de sal común contenía aproximadamente 300 g/l de NaCl; la temperatura ascendió a 80°C , y la separación entre los electrodos, a 2 mm. Las placas fueron cargadas en cada caso durante 200 horas con intensidades de corriente de 10.000 y 20.000 a/m^2 , analizándose microscópicamente en cuanto a alteraciones de la capa de cubierta. No se pudieron comprobar deterioros o pérdidas de la capa de cubierta. El potencial anódico, medido con el tubo capilar de Haber-Luggin, ascendió a 1,33 V con relación al electrodo de hidrógeno normal, permaneciendo asimismo inalterable.

Ejemplo 3

37,5 partes en peso de polvo de titanio y 62,5 partes en peso de polvo de rutilo -relación molar aproximadamente 1 : 1- se mezclan de la manera descrita en el ejemplo 2 con 5 partes de una solución acuosa de alcohol polivinílico, se

- preosan, se secan y, en una atmósfera de argón, se calientan entonces a 1300° C. Las piezas prepresadas, con una relación molar Ti : O = 1 : 1, fueron trituradas, se separaron mediante tamizado las fracciones de 2 a 8 mm. se agregó
- 420.- una solución al 5% de una cera de montana en benceno, se mezclaron y después se presaron con una presión de 1,5 Mp/cm², formándose placas de medidas 300x200x8 mm. La superficie fué estampada con un dibujo a manera de nervios. Las placas fueron entonces sinterizadas durante tres horas a T = 1250° C
- 425.- en una atmósfera pura de argón. El volumen de los poros de las placas ascendió a aproximadamente 40 %, y el diámetro medio de los poros, a unos 2 mm. Mediante metalización con llama, las placas fueron provistas seguidamente de una capa de cubierta equimolar de platino-iridio de 0,9 μ m de espesor, y para el ahornado de la capa se caldearon en Argón a 700° C.

- Las placas fueron ensayadas como ánodos en una celda de ensayo de diafragma para la generación de cloro y lejía sódica con una densidad de corriente de 6 kA/m² y una temperatura de la solución acuosa de sal común de 70° C. La pérdida de metal noble fué inferior a 0,1 g/t de cloro producido.
- 435.-

Ejemplo 4

- 61,4 partes en peso de polvo de titanio, tamaño de grano < 0,06 μ m, y 38,6 partes en peso de polvo de rutilo, tamaño de grano < 0,01 μ m -relación molar aproximadamente 8 : 3- se mezclaron durante 10 minutos en una mezcladora rápida, después de agregar 5 partes en peso de una solución acuosa al 2 % de alcohol polivinílico, y a continuación se presaron en una prensa matrizadora con una presión de aproxima-
- 440.-
- 445.-

- damente 50 kp/cm^2 , formándose cuerpos cilíndricos de un diámetro de 50 mm. Las piezas preprensadas, secadas a una temperatura de 1050°C , se calientan en el transcurso de 4 horas a 1250°C en una atmósfera de argón, a continuación de
- 450.- lo cual se trituraron en un quebrantador de mandíbulas, y se molieron en un molino vibratorio hasta un tamaño de grano $0,06 \mu\text{m}$. El polvo frágil, de color de fundición gris, tenía una composición de $\text{TiO}_{0,56}$. El polvo se introdujo entonces en una matriz, y se recubrió con una capa de polvo
- 455.- de titanio de un tamaño de grano $< 0,1 \text{ mm}$. Las capas de polvo fueron prensadas entonces con una presión de $2,5 \text{ Mp/cm}^2$, para formar placas de dimensiones $350 \times 450 \times 10 \text{ mm}$, dotadas en una cara de nervios y escotaduras cilíndricas con un diámetro de 2,5 mm, y las caras de TiO_x de las placas se
- 460.- cubrieron con una solución alcohólica ácida de 10 % en moles de $\text{RuCl}_3 (\text{H}_2\text{O})_{1,5}$ y 10 % en moles de H_2PtCl_6 , a continuación se secaron a 110°C , y después se caldearon en un horno de paso a 1300°C bajo atmósfera de argón, ascendiendo el tiempo de permanencia a 3 horas,- Después de enfriadas,
- 465.- las placas fueron cubiertas con una solución alcohólica de 25 % en moles de $\text{RuCl}_3 (\text{H}_2\text{O})_{1,5}$, y a continuación se caldearon a 650°C en aire saturado de vapor de agua.

- La soldadura de las varillas de titanio para la alimentación de corriente en la cara de titanio de la base tiene
- 470.- lugar por el procedimiento de metal-gas inerte con electrodos fungibles de titanio; por el procedimiento de wolframio-gas inerte, con titanio como material adicional, y por el procedimiento de soldadura eléctrica por resistencia, en cada caso bajo argón como gas protector. Las uniones esta-
- 475.- blecidas por el procedimiento de soldadura estuvieron exen-

tas de grietas, y la caída de tensión entre la base y las varillas alimentadoras de corriente, que asciende a algunos milivoltios, permaneció constante al emplearse los electrodos en una celda de electrólisis de álcali clorado.

- 480.- En la figura 2 ha sido representado un electrodo de óxido de titanio TiO_x sinterizado. No han sido representadas gráficamente la capa de cubierta que contiene las materias activizantes, ni tampoco la unión del electrodo con la fuente de corriente. Entre los lados 3 y 4 del electrodo se extienden ranuras 2 inclinadas hacia la superficie del fondo, cuya profundidad en el lado 3 es menor que en el lado 4.

- En lo que respecta al gasto de material, es ventajosa la forma de electrodo conforme a la figura 3, según la cual la superficie de cabeza 5 está inclinada asimismo hacia la superficie del fondo. La inclinación de la superficie de cabeza se corresponde convenientemente con la inclinación de las ranuras. Para aumentar el empuje hidrostático de las burbujas de gas está fijada en el lado 4 del electrodo la chapa de titanio 6, que se extiende hasta un poco por debajo del nivel del electrólito, que no ha sido representado.

- 490.- En la figura 4 es 7 la cubeta llena de un electrólito, en el que está sumergido el electrodo 1. Las burbujas ascendentes en el lado 4 provocan un movimiento del electrólito consumido en la misma dirección, mientras que la solución acuosa de sal común fresca, pobre en burbujas de gas, fluye desde el lado superior 5 del electrodo hacia abajo, desprendiendo las burbujas de gas formadas en el lado inferior del electrodo, y ascendiendo entre la superficie 4 y la pared de la cubeta como solución acuosa de sal común rica en burbujas de gas.

La caída de tensión de una celda horizontal de álcali clorado con cátodo de mercurio y un ánodo del tipo de la figura 2, ascendió a 4,0 hasta 4,1 V para una intensidad de corriente de 10 kA/m^2 y un valor K de $0,09 \text{ V m}^2/\text{kA}$. En 510.- condiciones iguales, la caída de tensión de una celda con un ánodo consistente en una serie de cintas verticales de titanio, dispuestas paralelas entre sí, fué de 4,25 hasta 4,30 V.

N O T A.-

515.- Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por veinte años, son los siguientes:

1º.- Un electrodo para procesos electroquímicos, con una base consistente en un material pasivable, y una base 520.- de cubierta que contiene las materias activizantes y que recubre la base al menos parcialmente, caracterizado porque la base consiste en óxido de titanio TiO_x , siendo $x = 0,25$ a 1,50.

2º.- Un electrodo de acuerdo con el punto 1º, caracte- 525.- rizado porque $x = 0,42$ hasta 0,6.

3º.- En electrodo de acuerdo con los puntos 1º o 2º, caracterizado porque la proporción de poros de la base asciende a 20 horas 50 % en volumen, y el diámetro medio de los poros, a 0,5 hasta 5 mm.

4º.- En electrodo de acuerdo con uno o varios de los 530.- puntos precedentes, caracterizado porque la superficie de la base opuesta a la capa de cubierta está provista de una capa de titanio sinterizado.

5º.- Un electrodo de acuerdo con los puntos 1º a 4º, 535.- caracterizado porque en la superficie rectangular del fondo

del electrodo están practicadas una serie de ranuras que se extienden entre lados opuestos del electrodo y que desde un lado hacia el lado opuesto van aumentando uniformemente en su profundidad.

540.- 6a.- Un electrodo de acuerdo con los puntos 1a a 5a, caracterizado porque la superficie de cabeza del electrodo está inclinada hacia la superficie del fondo.

7a.- Un electrodo de acuerdo con los puntos 1a a 6a, caracterizado porque los cantos formados por la superficie de fondo y las superficies verticales de las ranuras están redondeados.

8a.- Un electrodo de acuerdo con los puntos 1a a 7a, caracterizado porque en el lado del electrodo dotado de la máxima profundidad de las ranuras, está fijado un diafragma que se extiende hasta un poco por debajo del nivel del electrolito.

9a.- Un electrodo de acuerdo con uno o varios de los puntos precedentes, caracterizado porque al menos una superficie de limitación de la base está provista de elementos de refuerzo de forma de nervios.

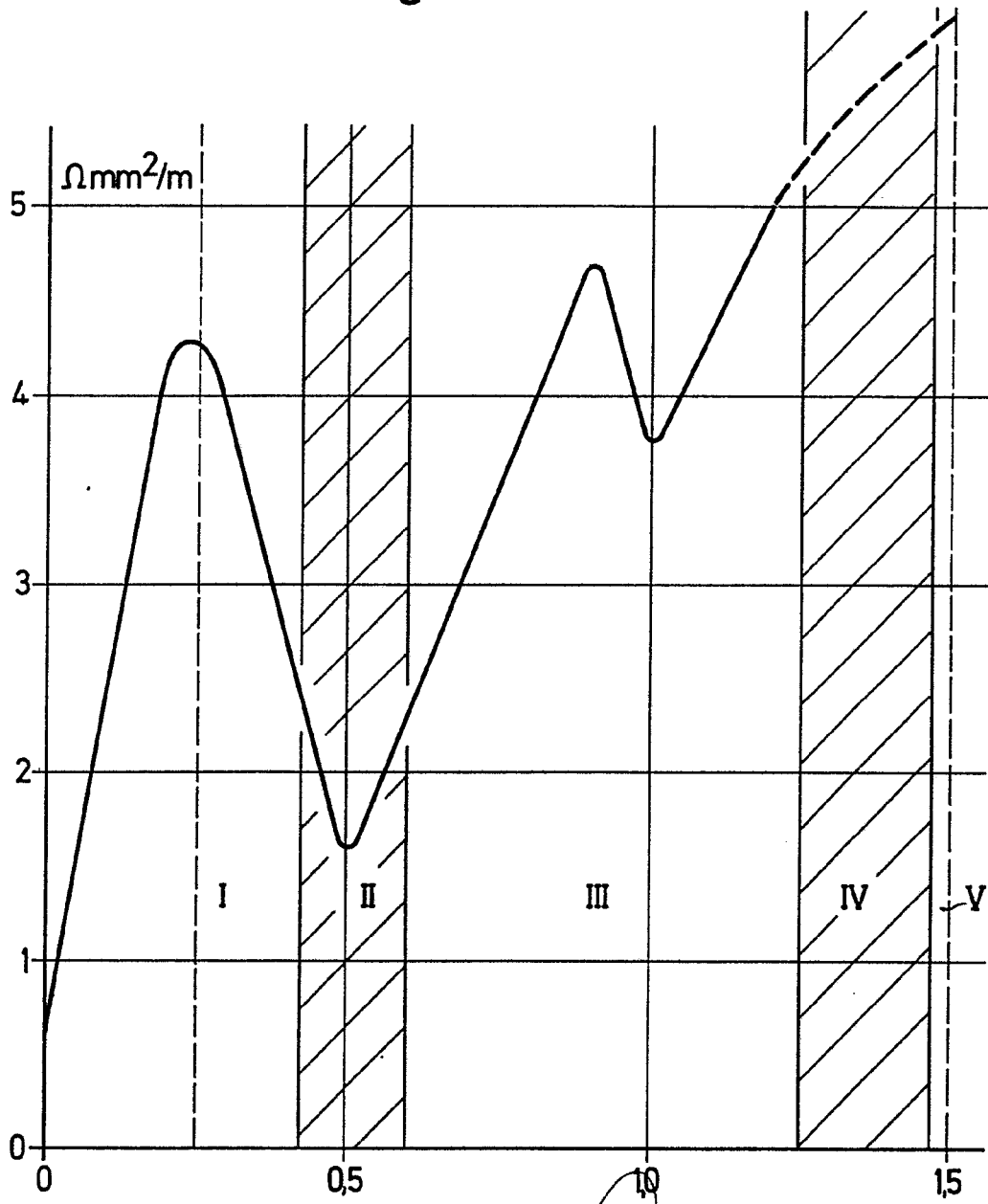
10a.- "UN ELECTRODO PARA PROCESOS ELECTROQUIMICOS", todo tal y conforme se describe en la presente Memoria, la cual consta de 559 líneas y a título de ejemplo se representa en los adjuntos dibujos.

Madrid, 29 NOV. 1974



ESCALA VARIABLE

Fig.1



Madrid, 29 NOV. 1974

→ X

ESCALA VARIABLE

Fig. 2

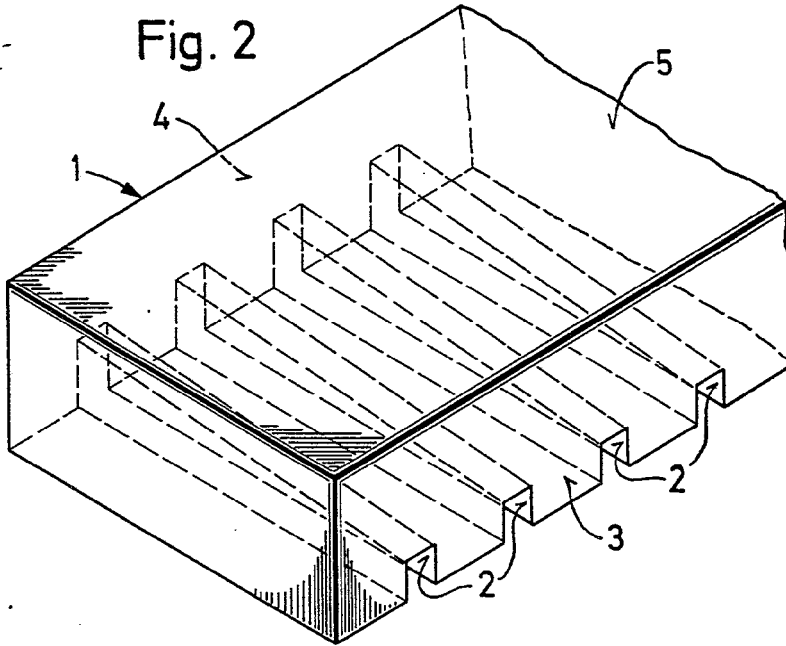
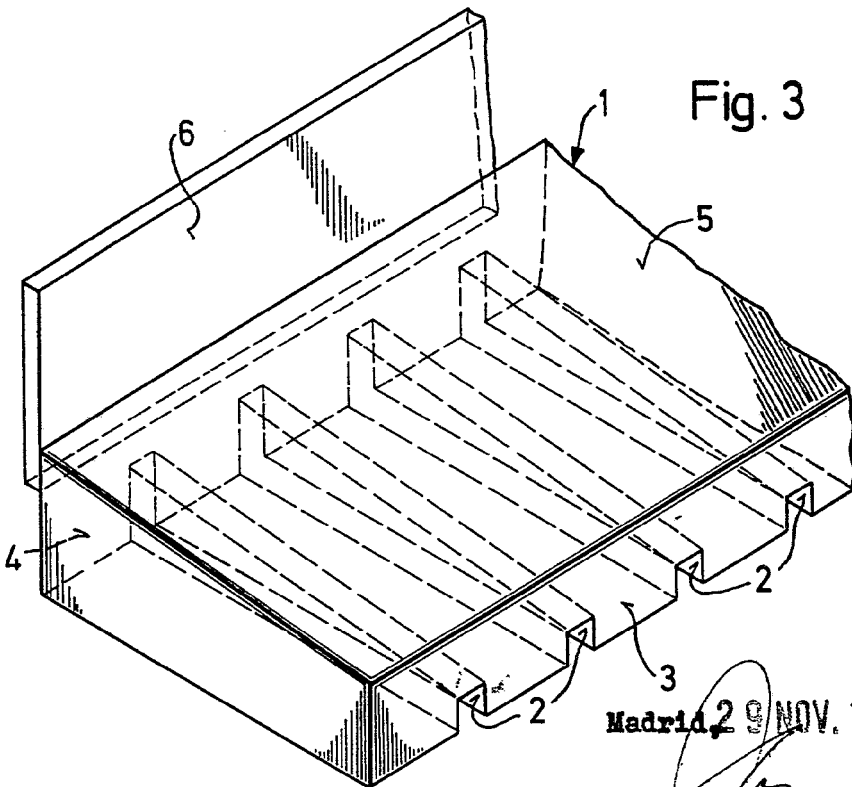


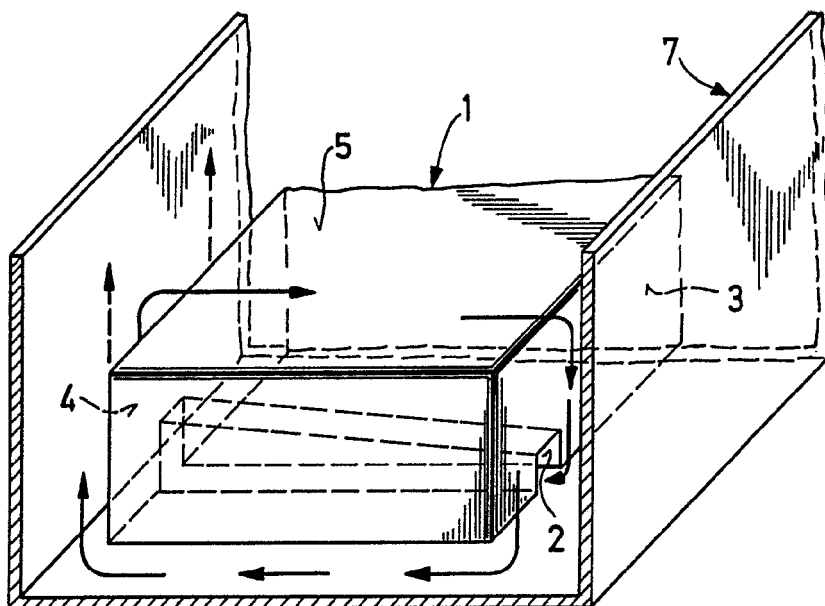
Fig. 3



Madrid, 29 NOV. 1974

ESCALA VARIABLE

Fig. 4



Madrid, 29 NOV. 1974

A large, stylized handwritten signature or scribble, possibly reading 'B. J.', is written over the date stamp.